



⑯ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT

⑯ Offenlegungsschrift  
⑯ DE 199 49 327 A 1

⑯ Int. Cl. 7:  
G 01 N 25/18

DE 199 49 327 A 1

⑯ Aktenzeichen: 199 49 327.8  
⑯ Anmeldetag: 13. 10. 1999  
⑯ Offenlegungstag: 19. 4. 2001

⑯ Anmelder:  
Grunewald, Axel-Ulrich, Dr., 60431 Frankfurt, DE

⑯ Erfinder:  
gleich Anmelder

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

⑯ Verfahren und Einrichtung zur Bestimmung der Gaskonzentrationen in einem Gasgemisch

⑯ Beschrieben wird ein Verfahren zur Bestimmung von Gaskonzentrationen in einem Gasgemisch mit mehr als einer Komponente, bei welchem Wärmeleitfähigkeiten des Gasgemisches bei verschiedenen Temperaturen ermittelt und daraus die einzelnen Gaskonzentrationen bestimmt werden.

Dieses Verfahren soll dahingehend verbessert werden, dass die Messgenauigkeit erhöht, die Einflüsse gegen äußere Störungen vermindernd und der Bauaufwand einer Messeinrichtung reduziert werden kann. Erfahrungsgemäß gelingt dies dadurch, dass die Wärmeleitfähigkeiten bei einer periodisch zwischen einem minimalen und einem maximalen Temperaturwert verlaufenden Temperatur-Zeitfunktion bestimmt und die bei dem Temperatur-Zeitverlauf erhaltenen Wärmeleitfähigkeiten als Funktion der Zeit kontinuierlich ermittelt werden, und dass die Zeitfunktion der Wärmeleitfähigkeit einer Fourieranalyse unterzogen und aus den Koeffizienten dieser Fourieranalyse die Konzentrationen der Gaskomponenten bestimmt werden. Die Einrichtung zur Beaufschlagung des Sensorelementes mit vorgegebenen Temperaturwerten ist ein Temperiergenerator, durch welchen das Sensorelement kontinuierlich mit einer periodischen Temperatur-Zeitfunktion beaufschlagbar ist. Dem Sensorelement ist ein Fourieranalytator nachgeordnet, dem ein die Wärmeleitfähigkeit des hindurch geleiteten Gasgemisches wiedergebendes Sensorsignal zuführbar ist. Durch eine dem Fourieranalytator nachgeschaltete Auswerteeinheit erfolgt die Bestimmung der Gaskonzentrationen aus ...

DE 199 49 327 A 1

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren sowie eine Einrichtung zur Bestimmung der Gaskonzentrationen in einem Gasgemisch gemäß dem Oberbegriff des Verfahrens- bzw. Vorrichtungsanspruches.

5 Die Wärmeleitfähigkeit definiert allgemein den Zusammenhang der durch eine Temperaturdifferenz hervorgerufenen Wärmeleitung bei gegebener Temperaturdifferenz zwischen einer Wärmequelle und einer Wärmequelle. Die Wärmeleitfähigkeit wird dazu spezifisch auf die von Wärmestrom durchströmte Fläche sowie den Abstand zwischen Wärmequelle und Wärmequelle angegeben. Der Wärmeleitfähigkeitskoeffizient hängt bei Gasen in komplexer Weise von der Temperatur (Temperaturniveau), dem Molekulargewicht des Gases sowie dem Freiheitsgrad der Gastomoleküle ab. Bei der kinetischen Deutung des Wärmeleitfähigkeitskoeffizienten von Gasen geht ferner auch der Radius (mittlerer Radius) der Moleküle ein. Generell gilt, dass die Wärmeleitfähigkeit von Gasen mit steigender Temperatur zunimmt und mit wachsender Molekülmasse abnimmt.

10 Die oben kurz skizzierte Abhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit von den Molekülpараметern wird zur Bestimmung von Gaskonzentrationen in einem Gasgemisch ausgenutzt. Aus der DE 37 11 511 C1 ist ein Verfahren zur Bestimmung der Gaskonzentrationen in einem Gasgemisch und ein Sensor zur Messung der Wärmeleitfähigkeit eines Gasgemisches bekannt. Ganz allgemein wird bei diesem Verfahren der Unterschied in der Wärmeleitfähigkeit verschiedener Gase ausgenutzt. Der bei diesem Verfahren zum Einsatz kommende Analysator besteht aus einer vom Gasgemisch durchströmbarer Wärmequelle und einer Wärmequelle. Ein als Wärmequelle dienendes Widerstandsheizelement wird mittels Stromdurchfluss auf eine gegenüber seiner Umgebung erhöhte Temperatur gebracht. Über eine durch die Geometrie festgelegte Wärmeleitstrecke wird vom Gasgemisch Wärme von der Wärmequelle zur Wärmequelle abgezogen, die ein Maß für die Wärmeleitfähigkeit des Gasgemisches ist und die sich mit geeigneten Verfahren messen lässt.

15 Wie bereits erwähnt ist die Wärmeleitfähigkeit eines Gases temperaturabhängig. Um Einflüsse des Temperaturkoeffizienten der Wärmeleitung auszuschalten wird die Messzelle thermostabilisiert, d. h. durch eine elektronische Regelung auf konstante Temperatur gehalten. Außer von der Temperatur der Messzelle wird die mittlere Gastemperatur in der Wärmeleitstrecke von der Temperatur der Wärmequelle bestimmt. Deshalb wird auch diese konstant gehalten bzw. reproduzierbar eingestellt.

20 Besteht das Gasgemisch aus lediglich zwei Komponenten, so genügt eine Wärmeleitfähigkeitsmessung bei einem Temperaturniveau. Als Temperaturniveau sei hier der mittlere Temperaturwert zwischen Wärmequelle und Wärmequelle angenommen. Per Definition kann als Temperaturniveau auch der Wert der Wärmequelle bzw. der Wärmequelle angegeben werden.

25 Besteht das Gasgemisch aus mehr als zwei Komponenten, d. h. sollen die Konzentrationen (Verhältnis der Partialdrücke) von mehr als zwei verschiedenen Gasen bestimmt werden, so müssen gemäß dem aus der oben genannten Schrift bekannten Verfahren die Wärmeleitfähigkeiten bei mehreren stationären Temperaturen (Temperaturniveaus) bestimmt werden. Allgemein gesprochen bedeutet dies, dass zur Bestimmung der Gaskonzentrationen bei einem aus  $N (N > 2)$  Gaskomponenten bestehenden Gasgemisch die Wärmeleitfähigkeit des Gasgemisches bei mindestens  $N-1$  Gastemperaturen zu bestimmen ist, um dann aus den ermittelten Wärmeleitfähigkeits-Messwerten mit bekannten mathematischen Methoden zur Lösung nichtlinearer Gleichungssysteme die einzelnen Gaskonzentrationen zu berechnen. Eine Abwandlung dieses bekannten Verfahrens schlägt vor, dass zur Erkennung des Auftretens unbekannter Gaskomponenten die Wärmeleitfähigkeit des Gasgemisches bei mindestens  $N$  Gastemperaturen gemessen wird.

30 Der bei diesem bekannten Verfahren einsetzbare Sensor zur Messung der Wärmeleitfähigkeit des durchströmten Gasgemisches besteht aus einer einzigen 100 Mikrometer starken Trägerplatte aus Silicium. Auf diese Trägerplatte ist eine Isolatorschicht aufgetragen, auf der durch Aufstampfen oder Spülern mäandrierförmige Dünnfilmwiderstände aufgebracht sind. Im Bereich der Dünnfilmwiderstände ist die Isolatorschicht unterzärtzt, so dass eine Grube in der Trägerplatte entsteht, die den unteren Teil der Messkammer des Sensors bildet. Auf der Trägerplatte mit den Dünnfilmwiderständen ruht eine Deckplatte aus Silicium, in die in Höhe der Dünnfilmwiderstände eine Grube eingeätzt ist, die den oberen Teil der Messkammer bildet. Die Deckplatte besitzt eine Öffnung, die als Diffusionskanal dem Gasgemisch den Zutritt zur Messkammer ermöglicht.

35 Die Durchführung des bekannten Verfahrens mit dem Sensor bedingt, dass zur Bestimmung mehrkomponentiger Gasgemische Wärmeleitfähigkeitsmessungen bei entsprechend vielen stationären Temperaturniveaus durchgeführt werden. Das Sensorsensemble ist jedesmal auf einen vorgegebenen Temperaturwert aufzuhitzten und dann die entsprechende Wärmeleitfähigkeitsmessung durchzuführen. Um die Heizzeiten zu minimieren, muss der Sensor eine geringe Masse aufweisen, so dass die dadurch resultierende thermische Zeitkonstante möglichst gering ist. Alternativ dazu können die Wärmeleitfähigkeitsmessungen auch mittels einer entsprechenden Anzahl von Sensoren, die parallel auf die verschiedenen Temperaturniveaus verbracht werden, durchgeführt werden. Gerade die zweite Ausführungsvariante des vorbekannten Verfahrens bedingt erhöhten Bauteilaufwand. Das nacheinander ausgetführte Aufheizen eines Sensorelementes auf unterschiedliche Temperaturniveaus muss zur Minimierung äußerer Störfaktoren sehr exakt durchgeführt werden, so dass dies erhöhten Aufwand zur Abschirmung äußerer Störfaktoren bedingt.

40 Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es daher, ein Verfahren sowie eine Einrichtung zur Bestimmung von Gaskonzentrationen in einem Gasgemisch gemäß dem Oberbegriff des Verfahrens- bzw. Vorrichtungsanspruches dahingehend zu erweitern, so dass die Messgenauigkeit erhöht, die Einflüsse gegen äußere Störungen vermindert und der Bauaufwand der Messeinrichtungen reduziert werden kann.

45 Gelöst wird diese Aufgabe durch die kennzeichnenden Merkmale des Verfahrens- bzw. Vorrichtungsanspruches. Weiterbildungen der Erfindung ergeben sich aus den jeweiligen Unteransprüchen.

50 Genauß der Erfindung ist vorgesehen, dass die Wärmeleitfähigkeit des Gasgemisches kontinuierlich bei einem sich periodisch zwischen einem minimalen und einem maximalen Temperaturwert ändernden Temperaturniveau bestimmt wird. Dies bedeutet, dass der bei der Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit verwendete Sensor durch einen Temperiergenerator periodisch alternierend zwischen dem minimalen und maximalen Wert des Temperaturniveaus beheizt wird. Die

Temperaturdifferenz zwischen Wärmequelle und Wärmeesenke des Sensors kann dabei stets gleichbleibend sein – wesentlich ist, dass der mittlere Temperaturwert zwischen Quelle und Senke periodisch zwischen dem minimalen und maximalen Wert wechselt, also mit einer vorgegebenen Amplitude um einen mittleren Übertemperaturwert schwankt.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist vorgesehen, dass die Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit des Gasgemisches nach einer als harmonische Funktion (Sinusfunktion) zwischen minimalen und maximalen Temperaturwert ausgebildeten Temperatur-Zeitfunktion bestimmt wird. Zur Durchführung des Verfahrens kann ein Sensor 5 bekenntlich sein, insbesondere ein Sensor wie in der DE 37 11 511 C1 beschrieben.

Ein Ausgangssignal des Sensors ist ein Maß für die Wärmeleitfähigkeit des periodisch und insbesondere nach einer harmonischen Temperatur-Zeitfunktion bezeichneten Sensorelementes. Aufgrund der komplexen Zusammenhänge zwischen Wärmeleitfähigkeit und Molekülmasse, Molekülgröße sowie mittlerer Temperatur (Temperaturniveau) wird das die Wärmeleitfähigkeit des Gasgemisches wiedergebende Sensorsignal bei einem Gasgemisch mit N>2 Komponenten zwar periodisch verlaufen aber ein Temperaturprofil verzerrtes Zeitverhalten aufweisen. Aus dem Zeitverlauf des Sensorsignals bzw. den Werten der Wärmeleitfähigkeit bei gegebenem Temperatur-Zeitverlauf lassen sich so die Konzentrationen der Gaskomponenten (das Verhältnis der Partialdrücke zueinander) bestimmen.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird der Sensor zur Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit mit einem harmonischen (sinusförmigen) Temperatur-Zeitverhalten beaufschlagt und das die Wärmeleitfähigkeit des Gasgemisches wiedergebende Sensorsignal einer harmonischen Analyse (Entwicklung in eine Reihe nach trigonometrischen Funktionen = Fourier-Reihe) unterzogen. Da die Wärmeleitfähigkeit bei einem harmonischen (sinusförmigen) Temperaturverlauf bestimmt wird, besteht die Wärmeleitfähigkeit des Gasgemisches wiedergegebene Sensorsignal aus einer Summe von harmonischen Zeitfunktionen, deren Frequenzen/Perioden ein ganzzahliges Vielfaches der Grundfrequenz/Periode der der Beaufschlagung des Sensorelementes dienenden Temperatur-Zeitfunktion sind. Die einzelnen Koeffizienten (Amplituden), mit der die harmonischen Anteile (das Spektrum) zu wiechen sind, um in der Summe das Sensorsignal zu ergeben, bilden daher ein Maß für die Konzentrationen (Verhältnis der Partialdrücke) der einzelnen Komponenten des Gasgemisches.

Des weiteren erfolgt die Erläuterung eines Ausführungsbeispiels der Erfindung anhand der Zeichnungen. Es zeigt:

Fig. 1 einen prinzipiellen Aufbau zur Durchführung des erfundsgemäßen Verfahrens und

Fig. 2 die Temperatur-Zeitfunktion der Temperaturbeaufschlagung des Sensorelementes, den Zeitverlauf des die Leitfähigkeit des Gasgemisches wiedergebenden Sensorsignals und die einzelnen Fourier-Koeffizienten des die Leitfähigkeit 20 keit wiedergebenden Sensorsignals.

Ein an sich bekannt aufgebautes Sensorelement 1 zur Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit s eines das Sensorelement 30 I hindurch geleiteten Gasstromes 2 steht in Wirkverbindung mit einem Temperiergenerator 3 (Fig. 1). Durch den Temperiergenerator 3 kann das Sensorelement 1 mit einem vorgegebenen periodischen und insbesondere einem harmonischen Zeitverlauf entsprechendem Temperaturprofil beaufschlagt werden. Somit erfolgt durch das Sensorelement 1 eine Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit des Gasstromes 2 bei verschiedenen Temperaturen/Temperurniveaus T(0).

Fig. 2 zeigt einen harmonischen Temperatur-Zeitverlauf T(t) zur Beaufschlagung des Sensorelementes 1. Die Periode des Temperatur-Zeitverlaufes dieser harmonischen Funktion T(t) beträgt  $T = 2\pi/w_0$ .

Das die Wärmeleitfähigkeit des durch das Sensorelement 1 hindurch geleiteten Gasstromes 2 wiedergebende Signal s(t) wird einem Fourier-Analysator 4 zugeleitet, durch den die Fourier-Koeffizienten  $a_0, a_1, a_2, a_3, \dots$  bestimmt sind. Da das Sensorelement 1 mit einem harmonischen Temperatur-Zeitprofil T(t) beaufschlagt wird, ist das die Wärmeleitfähigkeit des durch das Sensorelement 1 hindurch geleiteten Gasstromes 2 wiedergebende Signal s(t) darstellbar als:

$$s(t) = a_0/2 + \sum_{i=1}^{\infty} a_i \cdot \sin(i \cdot w_0 \cdot t + \alpha_i)$$

Gemäß dem oben dargestellten Ansatz wird also das die Wärmeleitfähigkeit des Gasstromes 2 repräsentierende Signal s(t) dargestellt als eine mit unterschiedlichen Amplitudenfaktoren  $a_i$  gewichtete Summe von harmonischen Schwingungen der ganzzahligen Vielfachen Frequenzen  $i \cdot w_0$ . Die im oben dargestellten Summenansatz verwendete Größe  $\alpha_i$  stellt einen Phasenfaktor dar.

Setzt man:

$$a_i = \sqrt{A_i^2 + B_i^2} \quad \text{und} \quad \tan \alpha_i = A_i/B_i$$

so gilt:

$$A_i = 2/T \cdot \int_{-T/2}^{+T/2} s(t) \cdot \cos(i \cdot w_0 \cdot t) dt$$

und

$$B_i = 2/T \cdot \int_{-T/2}^{+T/2} s(t) \cdot \sin(i \cdot w_0 \cdot t) dt \quad i = 0, 1, 2, 3, \dots$$

Der bei einem Temperatur-Zeitverlauf T(t) sich ergebende Signalverlauf s(t) ist in Fig. 2 prinzipiell dargestellt. Weiterhin zeigt Fig. 2 in einem dritten Diagramm die den einzelnen Frequenzen  $i \cdot w_0$  zuordnenden und durch den oben dar-

gestellten Summenansatz ermittelbarem Koeffizienten  $a_i$ .

Durch die erfindungsgemäße Fouriertransformation des die Wärmeleitfähigkeit des Gasgemisches wiedergebenden Sensorsignales  $s(t)$  werden einzelne Faktoren (Fourierkoeffizienten) erhalten, welche zur Bestimmung der Konzentration der Komponenten des Gasgemisches dienen. Zur Identifikation einzelner Gasarten sowie der Konzentrationsanteile ist es möglich in einer dem Fourieranalyseator 4 nachgeschalteten Auswerteeinheit 5 Werte abzuspeichern, mit denen die durch die Fouriertransformation eines gegebenen Signals  $s(t)$  erhaltenen Fourierkoeffizienten  $a_i$  vergleichbar sind.

Die Fourierkoeffizienten  $a_i$  werden beim erfindungsgemäßen Verfahren bis zu einer vorgegebenen Ordnung  $n$  entwickelt. Die Ordnung ist dabei so gewählt, dass die Koeffizienten mit  $i > n$  in der Größe vernachlässigbar sind, also keinen wesentlichen Beitrag mehr in der Darstellung von  $s(t)$  leisten.

#### Bezugszeichenliste

- 1 Sensorelement
- 2 Gasstrom-Gassemisch
- 3 Temperiergenerator
- 4 Fourieranalyseator
- 5 Auswerteeinheit
- 6 T(t) Temperatur-Zeitfunktion (Temperiergenerator 3)
- 7 s(t) Signal Sensorelement 1 (Wärmeleitfähigkeit)
- 8 a Fourierkoeffizient

#### Patentansprüche

1. Verfahren zur Bestimmung der Gaskonzentrationen in einem Gasgemisch mit mehr als einer Komponente, bei welchen Wärmeleitfähigkeiten des Gasgemisches bei verschiedenen Temperaturen ermittelt und daraus die einzelnen Gasconzentrationen bestimmt werden, dadurch gekennzeichnet, dass die Wärmeleitfähigkeiten  $s(t)$  einer periodisch zwischen einem minimalen und einem maximalen Temperaturwert verlaufenden Temperatur-Zeitfunktion  $T(t)$  bestimmt und die bei dem Temperatur-Zeitverlauf  $T(t)$  erhaltenen Wärmeleitfähigkeiten  $s(t)$  als Funktion der Zeit  $t$  kontinuierlich ermittelt werden, und dass die Zeitpunkte  $t$  der Wärmeleitfähigkeit  $s(t)$  einer Fourieranalyse unterzogen und aus den Koeffizienten  $a_i$  dieser Fourieranalyse die Konzentrationen der Gaskomponenten bestimmt werden.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Wärmeleitfähigkeit  $(s(t))$  bei einem harmonischen Temperatur-Zeitverlauf  $T(t)$  bestimmt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass ein die Wärmeleitfähigkeit  $(s(t))$  des Gasgemisches wiedergebende Signal der Fourieranalyse unterworfen wird.
4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die durch die Fourieranalyse erhaltenen Koeffizienten  $a_i$  des zu bestimmenden Gasgemisches mit bei Kalibriermessungen erhaltenen Werten verglichen werden.
5. Einrichtung zur Durchführung des Verfahrens nach Anspruch 1, mit einem Sensorelement zur Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit eines durchleitbaren Gasgemisches und einer Einrichtung zur Beaufschlagung des Sensorelementes mit vorgegebenen Temperaturwerten, dadurch gekennzeichnet, dass die Einrichtung zur Beaufschlagung des Sensorelementes (1) mit vorgegebenen Temperaturwerten ein Temperiergenerator (3) ist, durch welchen das Sensorelement (1) kontinuierlich mit einer periodischen Temperatur-Zeitfunktion  $T(t)$  beaufschlagbar ist, und dass dem Sensorelement (1) ein Fourieranalyseator (4) nachgeschaltet ist, dem ein die Wärmeleitfähigkeit des hindurchgeleiteten Gasgemisches (2) wiedergebendes Sensorsignal  $s(t)$  zuführbar ist.
6. Einrichtung nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass durch den Temperiergenerator (3) das Sensorelement (1) mit einer harmonischen Temperatur-Zeitfunktion  $T(t)$  beaufschlagbar ist.
7. Einrichtung nach Anspruch 5 oder 6, dadurch gekennzeichnet, dass dem Fourieranalyseator (4) eine Auswerteeinheit (5) nachgeschaltet ist, in welcher zur Bestimmung der Konzentrationen des Gasgemisches die durch Fourieranalyse ermittelbaren Koeffizienten  $a_i$  des Signals  $s(t)$  der Wärmeleitfähigkeit mit durch Kalibriermessungen gewonnenen Werten vergleichbar sind.

#### Hierzu 2 Seite(n) Zeichnungen

55

60

65

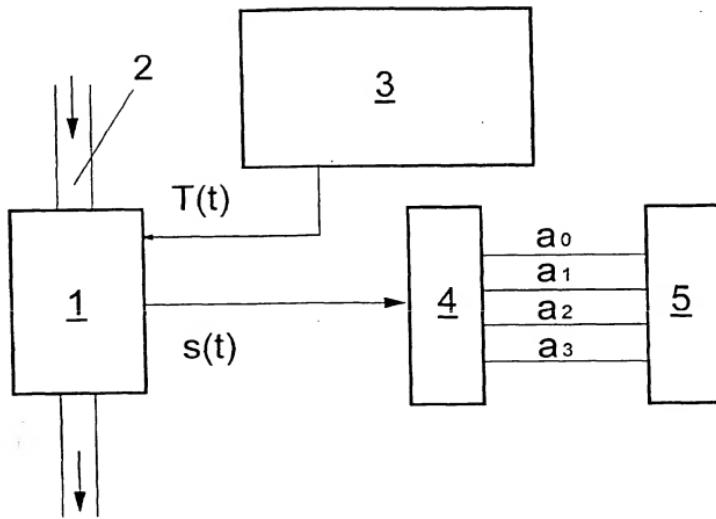


Fig. 1

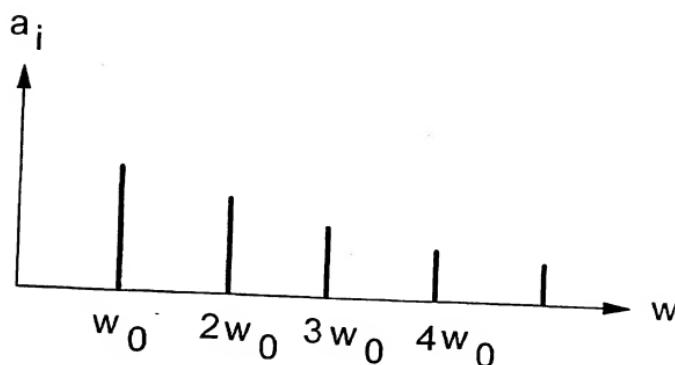
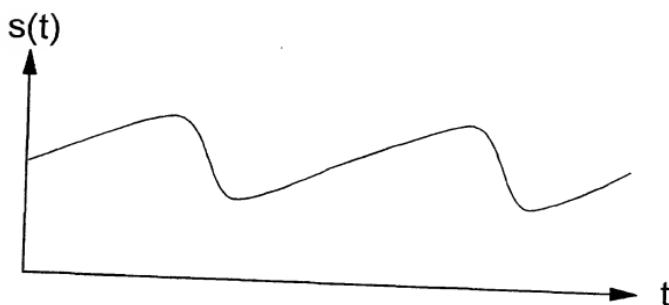
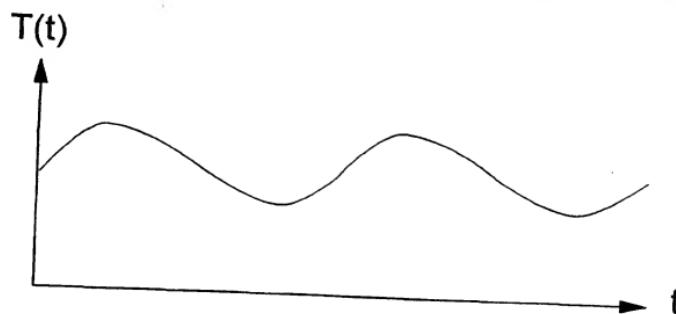


Fig. 2